

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-310751
(43)Date of publication of application : 22.11.1993

(51)Int.CI. C07F 7/04
B01J 27/04
B01J 27/08
B01J 27/24
B01J 31/02
B01J 31/04

(21)Application number : 04-139658 (71)Applicant : DENKI KAGAKU KOGYO KK
(22)Date of filing : 06.05.1992 (72)Inventor : MIYASHITA YASUO
TSUKAMOTO AYUMI
ASAI SHINICHIRO

(54) PRODUCTION OF HALOGENATED ALKOXY SILANE

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a halogenated alkoxy silane by reaction of an alkoxy silane with a halogenated silane.

CONSTITUTION: A high-purity halogenated alkoxy silane which is used in the production process of semiconductors is produced by reaction of an alkoxy silane with a halogenated silane. When an acid selected from the group consisting of inorganic acids, Lewis acids and organic acids is used as a catalyst for this reaction, efficient production of halogenated alkoxy silane becomes possible.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-310751

(43)公開日 平成5年(1993)11月22日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 07 F 7/04		E 8018-4H		
B 01 J 27/04				
	27/08			
	27/24			
	31/02	103		

審査請求 未請求 請求項の数2(全4頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-139658	(71)出願人	000003296 電気化学工業株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号
(22)出願日	平成4年(1992)5月6日	(72)発明者	宮下 安男 東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社総合研究所内
		(72)発明者	塚本 歩 東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社総合研究所内
		(72)発明者	浅井 新一郎 東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社総合研究所内

(54)【発明の名称】 ハロゲン化アルコキシランの製造方法

(57)【要約】

【目的】 アルコキシランとハロゲン化シランを反応させて、ハロゲン化アルコキシランを製造する方法を提供する。

【構成】 半導体の製造工程等に使用される高純度のハロゲン化シランを、アルコキシランとハロゲン化シランを反応させる方法によって製造する。この際、触媒として、無機酸、ルイス酸及び有機酸の群から選ばれた1種以上の酸を触媒として使用すると効率良くハロゲン化アルコキシランを製造することが可能である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルコキシシランとハロゲン化シランを反応させることを特徴とするハロゲン化アルコキシシランの製造方法。

【請求項2】 アルコキシシランとハロゲン化シランを反応系内に導入して、無機酸、ルイス酸及び有機酸の群から選ばれた1種以上の酸を存在させて反応させることを特徴とするハロゲン化アルコキシシランの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、酸化シリコン製造用原料、電気絶縁性を利用した半導体プロセス原料、又は光学特性を利用した光ファイバ材料原料等に使用されるハロゲン化アルコキシシランの新規な製造方法を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、例えばクロロエトキシシランは、四塩化シランとアルコールを反応させて製造する方法 (J. Amer. Chem. Soc., 68巻, 70ページ, 1946年)、クロロトリエトキシシランと三弗化アンチモンによるハロゲン交換反応 (Nature, 158巻, 62ページ, 1946年) によって製造する方法が知られている。しかし、前者の方法は、反応系内から生ずる塩化水素ガスを除去し、除外及び除害する対策を講じる必要がある上、反応器の材質が限定され、装置が複雑、かつ高価となる問題点がある。又、後者の方法もアンチモン化合物を後処理して、精製し再使用しなければならず工程が複雑となる問題がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上述したこれらの問題点に鑑みてなされたものであって、副産物の除外及び除害、並びに触媒のリサイクル処理の必要がなく、それに必要な設備が不要で、従来にない比較的簡素化された設備でハロゲン化アルコキシシランを製造する方法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明はアルコキシシランとハロゲン化シランを反応させることを特徴とするハロゲン化アルキルシランを製造する方法を提供する。さらに本発明はアルコキシシランとハロゲン化シランを反応系内に導入して、無機酸、ルイス酸及び有機酸の群から選ばれた1種以上の酸を存在させて反応させることを特徴とするハロゲン化アルコキシシランを製造する方法を提供する。

【0005】 以下、本発明についてさらに詳細に説明する。本発明で用いられるアルコキシシランとしては、テトラエトキシシラン (TEOS)、テトラメトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、トリメチルアルコキシシラン、トリエチルアルコキシシラン等が挙げられる。又本発明で用いられるハロゲ

ン化シランとしては四塩化シラン、四弗化シラン、四臭化シラン、四沃化シラン等が例示される。また、ハロゲン化シランは必ずしも四置換体でなくともよくジクロロシラン、トリクロロシラン、モノクロルシラン等のシラン化合物でもよいが、四置換体が化合物安定性等の観点からもっとも好ましい。

【0006】 アルコキシシランとハロゲン化シランとの反応は無触媒でも可能であるが、触媒の存在下で行うことが好ましい。触媒は無機酸、ルイス酸及び有機酸の群

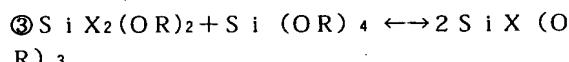
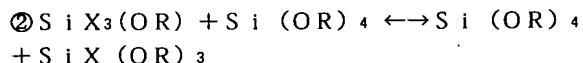
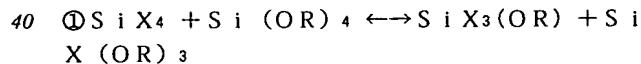
10 からなる1種以上の酸であり、無機酸としては、塩酸、硝酸、硫酸、無機固体酸等の無機酸の他、水と反応して無機酸になる塩化水素等のハロゲン化水素等が使用できる。ルイス酸としては、四塩化チタン、塩化アルミ又は弗化ホウ素等が使用できる。又有機酸としてはカルボン酸 (RCOOH)、スルホン酸 (RSO₃H)、スルフィン酸 (RSO₂H)、フェノール (ArOH)、酸性イオン交換樹脂等酸性の官能基を持った有機化合物が使用できる。

【0007】 ハロゲン化水素は、例えば塩化水素等のハロゲン化水素そのものを反応系内に導入してもよいが、20 系内に導入された水分と反応して生成したものでもよい。アルコキシシランとハロゲン化シランの反応を進めるにあたって、溶媒は用いなくてもよいが、原料及び反応生成物に不活性であれば使用しても特に支障はない。

【0008】 反応温度は-50°C～+200°Cがよいが、好ましくは-20°C～+100°Cがよい。-50°Cより、低温では反応速度が遅く、200°Cより高温では副反応が生じやすく好ましくない。これらの触媒の添加量は原料であるアルコキシシランとハロゲン化シランの合計量に対し、10⁻⁵～10モル%がよいが、さらに好ましくは10⁻⁴～1モル%が好適である。反応時間は30分～2週間程度で、反応原料の種類、触媒の種類と量、温度等によって変化する。

【0009】

【作用】 本発明においては、アルコキシシランとハロゲン化シランを反応させる際に、シリコン原子の特性により、次に示すハロゲン化アルコキシシランの不均化反応の逆反応、すなわち、置換基交換反応性を利用することができる。例えば、次の様な反応式で示される反応である。



(但し、 X=ハロゲン原子、 R=任意のアルキル基)

これらの方法によれば、とくに反応系内に目的物であるハロゲン化アルキルシラン以外の不必要な物質が副生しないので、除外及び除害設備が不要であり、効率よく

3

純度のよい目的物を得ることができる。

【0010】

【実施例】以下に実施例をあげて、具体的に説明する。

(実施例1) 四塩化シラン17gとテトラエトキシシラン62.4gを200ccの反応容器中に加え、さらに水0.1ccを加えて混合攪拌した。その混合溶液を室温に8時間放置した後、溶液を島津製作所社製GC-14A型のガスクロで分析して、チャートの面積比からクロロトリエトキシシランの生成量を定量した結果、75モル%がクロロエトキシシランであった。得られた混合溶液を100mmトールの減圧下で95~97℃の温度で蒸留した結果、57.1gのクロロトリエトキシシランを得ることができた。

【0011】(実施例2) 四塩化シラン3.4gとテトラエトキシシラン6.2gを200ccの反応容器中に加え、さらに無水塩化アルミ0.1gを加えて混合攪拌した後、室温で一夜放置した。溶液を微量採取して実施例1と同様、ガスクロで反応生成物を定量した結果、ジクロロジエトキシシランが60モル%の割合で生成していた。得られた混合溶液を100ミリトールの減圧下で95~97℃で蒸留した結果、4.2gのジクロロジエトキシシランを

4

得ることができた。

【0012】(実施例3)ステンレスオートクレーブにテトラエトキシシラン62.4g及び四塩化チタン0.5ccを加え、さらに四フッ化シランをゲージ圧2kg/cm²・Gで供給して、オートクレーブ圧を2kg/cm²・Gに維持した。12時間後、オートクレーブを開放して、ガスをページして得られた混合溶液を100ミリトールの減圧下で82~85℃の温度で蒸留した結果、47.6gのフロロトリエトキシシランを得ることができた。

【0013】(実施例4)四塩化シラン1.7gとテトラエトキシシラン6.2gを100ccの反応容器中に加え、さらにパラトルエンスルホン酸10mgを加えて混合攪拌した後、室温で一夜放置した。以下、実施例1と同様に処理し、5.4gのトリエトキシシランを得ることができた。

【発明の効果】本発明の方法は、副生物が少く、除外及び除害設備の必要がないので、半導体プロセス原料等に利用される高純度のハロゲン化アルコキシシランを効率よく製造することができる。

20

【手続補正書】

【提出日】平成5年7月21日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正内容】

【0002】

【從来の技術】従来、例えばクロロエトキシシランは、四塩化シランとアルコールを反応させて製造する方法(J. Amer. Chem. Soc., 68巻, 70ページ, 1946年)、クロロトリエトキシシランと三弗化アンチモンによるハロゲン交換反応(Nature, 158巻, 62ページ, 1946年)によって製造する方法が知られている。しかし、前者の方法は、反応系内から生ずる塩化水素ガスを除去し、除外及び除害する対策を講じる必要がある上、反応器の材質が限定され、装置が複雑、かつ高価となる問題点がある。又、後者の方法もアンチモン化合物を後処理して、精製し再使用しなければならず工程が複雑となる問題がある。又、U.S.P.3,374,247号において、フロロトリエトキシシランを得る方法として、テトラエトキシシランとフェニルメチルフルオロエトキシシランとの反応が例示されるが、反応原料が複雑であり現実的とは言えない。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】(実施例2)四塩化シラン3.4gとテトラエトキシシラン4.2gを200ccの反応容器中に加え、さらに無水塩化アルミ0.1gを加えて混合攪拌した後、室温で一夜放置した。溶液を微量採取して実施例1と同様、ガスクロで反応生成物を定量した結果、ジクロロジエトキシシランが60モル%の割合で生成していた。得られた混合溶液を100ミリトールの減圧下で82~85℃で蒸留した結果、4.2gのジクロロジエトキシシランを得ることができた。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】(実施例3)ステンレスオートクレーブにテトラエトキシシラン62.4g及び四塩化チタン0.5ccを加え、さらに四フッ化シランをゲージ圧2kg/cm²・Gで供給して、オートクレーブ圧を2kg/cm²・Gに維持した。12時間後、オートクレーブを開放して、ガスをページして得られた混合溶液を100ミリトールの減圧下で72~75℃の温度で蒸留した結果、47.6gのフロロトリエトキシシランを得ることができた。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】(実施例4) 四塩化シラン 1.7g とテトラエトキシシラン 6.2g を 100ccの反応容器中に加え、さらにパラトルエンスルホン酸 10mg を加えて混合攪拌し

た後、室温で一夜放置した。以下、実施例1と同様に処理し、5.4 gのクロロトリエトキシシランを得ることができた。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5
B 01 J 31/04

識別記号 庁内整理番号

F 1

技術表示箇所